

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-063649

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 07-209496

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 17.08.1995

(72)Inventor : YOSHIDA SETSUO
IWATA HIDEKAZU

(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a battery having a stable battery characteristic without electrolyte resolving, by performing the manufacture of the battery in atmosphere containing carbon dioxide, in a nonaqueous lithium battery where the negative electrode is constituted of a lithium metal or lithium alloy.

SOLUTION: The setup and manufacture of a battery are performed in atmosphere containing carbon dioxide, in the case of manufacturing the nonaqueous lithium battery where the negative electrode is constituted of lithium metal or lithium alloy, using a nonaqueous electrolyte where lithium salt is dissolved in a straight chain carbonate solvent. Hereby a stable battery can be manufactured without the straight chain carbonate solvent being a nonaqueous electrolyte resolving, and besides the battery of high capacity and abundant in high cycle property can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3158981

[Date of registration] 16.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-63649

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-209496

(22)出願日 平成7年(1995)8月17日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 吉田 節夫

山口県新南陽市長田町23番3号

(72)発明者 岩田 英一

山口県新南陽市宮の前2丁目6番10号

(54)【発明の名称】 非水系リチウム電池の製造法

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は、負極とするリチウム金属或いはリチウム合金と電解液として用いる直鎖状炭酸エステル溶媒との反応を防止し、電解液が分解することなく安定した電池特性を有する電池の製造方法を提供することにある。

【構成】一般式 $R_1CO_2R_2$ (R_1, R_2 :アルキル基、但し、 R_1 と R_2 が同じでもよい。)で現される直鎖状炭酸エステルを少なくとも含む溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液を用い、負極がリチウム金属又はリチウム合金より構成される非水系リチウム電池において、該電池の製造を炭酸ガスを含む雰囲気で行うことを特徴とする非水系リチウム電池の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $R_1CO_3R_2$ (R_1, R_2 :アルキル基、但し、 R_1 と R_2 が同じでもよい。)で現される直鎖状炭酸エステルを少なくとも含む溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液を用い、負極がリチウム金属又はリチウム合金より構成される非水系リチウム電池において、該電池の製造を炭酸ガスを含む雰囲気で行うことを特徴とする非水系リチウム電池の製造法。

【請求項2】一般式 $R_1CO_3R_2$ (R_1, R_2 :アルキル基、但し、 R_1 と R_2 が同じでもよい。)で現される直鎖状炭酸エステル溶媒が炭酸ジエチルである請求項1記載のリチウム電池の製造法。

【請求項3】一般式 $R_1CO_3R_2$ (R_1, R_2 :アルキル基、但し、 R_1 と R_2 が同じでもよい。)で現される直鎖状炭酸エステル溶媒を少なくとも含む溶媒が、炭酸ジエチルと炭酸プロピレンの混合溶媒である請求項1記載のリチウム電池の製造法。

【請求項4】リチウム塩が $LiPF_6$ である請求項1～3のいずれかに記載のリチウム電池の製造法。

【請求項5】電池の製造を炭酸ガス濃度が1%以上含有する雰囲気で行う請求項1～4のいずれかに記載のリチウム電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池の組み立て、製造の方法に関するものであり、さらに詳しくは一般式 $R_1CO_3R_2$ (R_1, R_2 :アルキル基、但し、 R_1 と R_2 が同じでもよい。)で現される直鎖状炭酸エステルを少なくとも含む溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液を用い、負極がリチウム金属或いはリチウム合金より構成される非水系リチウム電池において、炭酸ガスを含むガス雰囲気下で電池を組み立て、製造するリチウム電池の製造法に関するものである。

【0002】リチウム電池、特にリチウム二次電池はニッケル-カドミウム電池に比較し高エネルギー密度、高出力であること、並びに時代のニーズである小型・軽量化に最適な新世電池として期待されているエネルギーソースである。

【0003】

【従来の技術】近年、リチウム電池は安全性を重視し、リチウム金属或いはリチウム合金を負極に用いず、グラフait或いはカーボン等の炭素材料を負極に用いたリチウムイオン二次電池の開発が精力的に行われ、既に一部実用化されている。

【0004】リチウムイオン二次電池は高エネルギー密度化のため、より貴な電位で作動する正極活物質の開発動向にあり、同時により貴な電位で電気化学的に安定な電解液の選定が要求される。この種のリチウムイオン電池に用いられる非水系電解液は種々の非水溶媒が用いられるが、一般的に高誘電率の炭酸エチレン(以下、EC

と記述)、炭酸プロピレン(以下、PCと記述)などの環状炭酸エステル溶媒と、これらの溶媒より低誘電率である炭酸ジメチル(以下、DMCと記述)、炭酸ジエチル(以下、DECと記述)などの直鎖状炭酸エステル溶媒の混合溶媒にリチウム塩を溶解させたものが主に用いられる。電池の組み立ては、通常、乾燥空気或いは乾燥純アルゴンガス雰囲気中で構成される。

【0005】負極に炭素材料等を用いるリチウムイオン電池の場合、これらの非水系電解液との組み合わせにより電池が構成され、電池としての機能が発現できるが、より高エネルギー密度化のためには負極にリチウム金属或いはリチウム合金を用いたリチウム電池、特に充電、放電可能なリチウム二次電池の開発が要望される。

【0006】負極にリチウム金属或いはリチウム合金を用い、非水電解液にEC或いはPCなどの環状炭酸エステル溶媒を用いて乾燥空気或いは乾燥アルゴンガス雰囲気中で電池を構成することにより電池本来の機能は発現できることは周知の通りであるが、DMC、DECなどの直鎖状炭酸エステル溶媒を非水電解液に用いた場合、リチウム金属或いはリチウム合金と非水電解液との反応により非水電解液の分解が生じて負極表面に強固な被膜が形成され、この被膜の生成により電池本来の機能が発現できなくなる場合がある。

【0007】E. Yeager等の表面解析によると、この表面に形成される被膜はリチウムアルキルカーボネイト(RCO_3Li 、 R :アルキル基)とリチウムアルコキシド($ROLi$ 、 R :アルキル基)、さらには炭酸リチウム(Li_2CO_3)の混合物であるとされており、脱溶媒後は絶縁体としての性質を有することが指摘されている(J. Electrochem. Soc. 161 1~1620, July, 1987)。しかし、この表面被膜の生成防止或いは対策法に関する記述は一切成されていない。

【0008】一方、負極となるリチウム金属表面の被膜の安定性或いは電池としての電位の安定性を目的とした提案として、負極のリチウム金属の加工、成形処理をアルゴン-炭酸ガス雰囲気で行いリチウム負極表面に形成される被膜の安定性を向上させる提案がなされている

(第34回電池討論会要旨集、P15~16, November, 1993)。しかし、この提案は非水電解液系がPC/1M $LiClO_4$ であり、電池として本来の機能が発現できる問題のない構成要素を基準とした電池系に、さらにリチウム負極表面の電位を安定化させることを目的とした提案である。また、本発明者等の検討によると、電池を構成する以前に炭酸ガス処理を施したリチウム金属を集電体に圧着した後、DECに浸漬すると非水電解液が変色する現象を生じた。

【0009】また、 $Li = Li^+ + e^-$ の電荷移動抵抗を低下させサイクル特性を向上させる目的で、負極集電体上にリチウムを析出させる以前に炭酸ガスを電解液中に

3

通し負極を形成させ、充放電を行う提案が成されている(第34回電池討論会要旨集、P23~24, November, 1993)。この提案も前記提案と同様、電池として本来の機能が発現できる問題のない構成要素を基準としたものであり、また、リチウム負極を電解液より電析させることにより電極を形成する方法は実用電池を作製する上で技術的に課題を残す。

【0010】上述のように、直鎖状炭酸エステル溶媒を非水電解液として用いると、リチウム金属或いはリチウム合金と非水電解液が反応し、絶縁性を有する強固な被膜を形成し易く、本来の電池としての機能を発現しにくい電解系となる。特に、リチウム金属を集電体等の他の金属と圧着することにより非水電解液の安定性は著しく低下する傾向にある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン電池の非水系電解液として安定的に用いられている直鎖状炭酸エステル溶媒をリチウム金属或いはリチウム合金を負極とするリチウム電池に適用するにおいて、電解液の分解を生じさせることなく電池として安定した機能

を発現させると共に、高酸化状態においても安定した電池が構成できる電池の製造法を提供するものである。

【0012】本発明の電池構成要素並びに電池製造法を用いることにより充放電特性に富んだ、且つサイクル特性に優れた非水系リチウム二次電池が構成される。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、負極とするリチウム金属或いはリチウム合金と電解液として用いる直鎖状炭酸エステル溶媒との反応を防止し、電解液が分解することなく安定した電池特性を有する電池の製造を目的に鋭意検討を行なった結果、アルゴンガス、ヘリウムガス等に比較し、資源的に豊富な炭酸ガスを含有するガス雰囲気中で電池構成要素を組み立て電池を製造することにより、非水電解液である直鎖状炭酸エステル溶媒の分解は生じることなく高特性並びに高サイクル特性を有する電池が安定して得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0014】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0015】本発明の特徴は、負極とするリチウム金属或いはリチウム合金による直鎖状炭酸エステル溶媒の分解を防止し、優れた電池特性並びにサイクル特性を有する電池を安定的に製造することにある。

【0016】本発明は、一般式 $R_1CO_3R_2$ (R_1, R_2 :アルキル基、但し、 R_1 と R_2 が同じでもよい。)で現される直鎖状炭酸エステル溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液を用い、負極がリチウム金属或いはリチウム合金より構成される非水系リチウム電池を製造するにおいて、電池の組み立て並びに製造を炭酸ガスを含む雰囲気で行うものである。

【0017】直鎖状炭酸エステル溶媒は、負極に炭素材

4

料を用い、正極に $LiCoO_2$ 等を用いる4V級リチウム二次電池の非水系電解液として従来より適用されている。直鎖状炭酸エステル溶媒は温度変化に対して比較的安定であり、酸化還元電位の電位幅が広く、高酸化状態においても安定な優れた電解液である。しかし、リチウム金属或いはリチウム合金が存在すると液の分解を生じ褐色を呈する状態となり、リチウム金属表面にはポリマー状の褐色被膜が形成されることが既に報告されている。この表面被膜は溶媒が飛散すると絶縁体となる特性を有していることより、電池として作動しない、或いは作動してもサイクルと共に著しい劣化現象を生じる。事実、本発明者等の検討においても、リチウム金属或いはリチウム合金と直鎖状炭酸エステル溶媒の反応により、非水電解液の分解を生じて電池として作動しないことを確認した。さらに、リチウム金属を集電体のような他の金属と圧着或いは接触させることにより非水電解液の分解はより一層促進されることが確認された。

【0018】本発明者等は、この鎖状炭酸エステル溶媒とリチウム金属の反応性を防止することを目的に、さらなる検討を行い、電池の組み立てを炭酸ガスを含有するガス雰囲気で行うことにより非水電解液である鎖状炭酸エステル溶媒の分解が生じることなく、安定した電池が作製でき、しかも、高容量、高サイクル性に富んだ電池が製造できることを確認した。

【0019】本発明の炭酸ガスの存在による機構は明らかでないが、想定するにリチウム金属と炭酸ガスとの反応速度は大きく、電気伝導性或いはイオン伝導性に富んだ被膜が速やかに形成され、電解液とリチウム金属との直接的な反応を阻害するためであると考え。そのため、炭酸ガス含有雰囲気中で電池を組み立てることにより、リチウム金属表面は安定な被膜で保護され、負極集電体に圧着する場合においても被膜形成が優先し、リチウム金属との直接反応が生じないためと考える。

【0020】本発明の非水電解液として用いられる鎖状炭酸エステル溶媒は特に限定されるものではないが、通常、DMC並びにDECが代表される。特に、充放電特性、サイクル特性並びに高電位での安定性の観点よりDECが好ましい。

【0021】非水系電池の電解液として直鎖状炭酸エステル溶媒のみを用いることも出来るが、直鎖状炭酸エステル溶媒は低粘度特性を有す反面、誘電率が低いことより、非水系電池用電解液としては一般的に単独で用いることは好ましくなく、誘電率の高いPC或いはECなどの環状炭酸エステル溶媒との混合溶媒として用いられる。特に、PCとDECの混合溶媒を用いることにより電池特性並びにサイクル性に非常に優れた電池が構成される。

【0022】混合溶媒とする比率は特に制限されるものではないが、直鎖状炭酸エステル溶媒が50vol%以上、より好ましくは80vol%以上含有することによ

5

り電池特性並びにサイクル特性はより優れる。

【0023】電解液の調整は、炭酸ガスを含有しない雰囲気で行うこともできるが、炭酸ガスを含有した雰囲気調整することにより、非水電解液の安定性はより向上する。

【0024】本発明の電解液に溶解させるリチウム塩は限定されるものではないが、電導度の観点より、特に、 LiPF_6 を用いることが望ましい。また、 Li 塩の濃度は一般的には非水溶媒1リットル当たり0.1~3.0molが用いられるが、これに限定されず適宜決定しても良い。

【0025】本発明はリチウム金属或いはリチウム合金を負極活物質に用いることにより構成される。

【0026】ここでリチウム合金は、特に限定するものではないが、例えば、 Al 、 Mg 、 Sn 、 In 等の合金が適用される。

【0027】負極の作製法は特に限定されるものではないが、一般的な電極作製態様としてはメッシュ形状の集電体にリチウム金属或いはリチウム合金を圧着することにより成される。この集電体の材質は特に指定されるものではない。

【0028】電極の作製は炭酸ガスを含有する雰囲気で行うことが最も重要である。何故ならば、炭酸ガスを含有しない雰囲気では電池を製造した場合、負極活物質であるリチウム金属と非水電解液の反応により非水電解液の分解が生じ電池として機能しない状態となる。仮に、電池として作動しても電池特性並びにサイクル特性は著しい低下を招くからである。

【0029】炭酸ガス濃度は1wt%以上、好ましくは20wt%以上、より好ましくは50wt%以上、さらに好ましくは80wt%以上であることが望ましい。

【0030】逆に、炭酸ガス濃度が1wt%以下の場合、リチウム金属負極による電解液の安定性に問題を生じ電池として全く作動しない、或いは作動してもサイクル劣化の著しい電池となる。

【0031】炭酸ガスは特に限定されるものではなく、汎用的なガスボンベ或いはドライアイスにより供給される。また、供給は電池を製造する室内、例えばグローブボックス内を炭酸ガス或いは混合ガスで置換させた状態で電池の作製を行うこともできるし、或いはガスを常時流入させる状態で行うこともできる。

【0032】供給ガスは、負極活物質がリチウム金属であることより、理想的には極力乾燥した雰囲気を維持することが重要である。リチウム電池を作製する雰囲気の水含量は一般的には数ppm~数10ppmに制御される。しかし、本発明の方法では、水分の影響は小さくなる傾向にあり供給するガスの水分含有量は100ppm程度まで許容できる。

【0033】因みに、本発明は正極材料に左右されるなく、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiCo_xN

6

Li_xMnO_2 、 LiMnO_2 および LiMn_2O_4 等、あらゆる正極材料が適用される。

【0034】本発明で作製した電池の一態様を図1に示す。図中において、1：正極用リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セパレーター、5：負極、6：負極集電用メッシュ、7：負極用リード線、8：容器を示す。

【0035】以下、実施例により本発明を詳細に述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0036】

【実施例】

実施例1

非水電解液の調整は、塩化カルシウムで脱水処理した汎用品の高純度炭酸ガス(99.9%)を用いて、グローブボックス内を完全に置換した後、このグローブボックス内で、炭酸ジエチルと炭酸プロピレン(いずれも三菱油化製)を容量比で4:1に混合した溶媒に、 LiPF_6 を1mol/dm³の濃度で溶解させることにより行った。因みに、グローブボックス内の水分含有量はカールフィッシャーでの測定によると12ppmであった。

【0037】正極は、正極活物質の LiCoO_2 と導電材のカーボン粉末及び結着材のポリテトラフルオロエチレン粉末を重量比で、88:7:5の割合で乳鉢混合し、100メッシュのステンレス金網1ton/cm²の圧力で8mmφにペレット成型し200℃で乾燥処理を行い作製した。

【0038】電池の作製は、前述の炭酸ガスで置換したグローブボックス内で、次ぎの手順により行った。

【0039】予め作製した正極を図1の正極(3)とし、セパレーター(4)に電解液を含浸させた後、金属リチウム箔(厚さ0.2mm)から切り抜いたリチウム片を100メッシュのステンレス金網に圧着して図1の負極(5)を作製し、面積0.5cm²である電池を構成した。

【0040】上記方法で作製した電池を用いて、0.5mAの一定電流で電池電圧が3.5V~4.5Vの範囲で充放電を繰り返した結果、第1サイクル目の放電容量は153mAh/gを示し、50サイクル後も148mAh/gの電池特性を示した。

【0041】実施例2

実施例1の炭酸ジエチルと炭酸プロピレン(いずれも三菱油化製)を容量比で1:1とした混合溶媒を非水電解液とし、正極活物質に LiMn_2O_4 を用いた以外は実施例1と同一の条件で電池の作製を行った。その結果、第1サイクル目の放電容量は130mAh/gであり、50サイクル後の放電容量は125mAh/gであった。

【0042】実施例3

実施例1のグローブボックス内に供給するガスを5%炭酸ガス-アルゴンガスの混合ガスとし、実施例2の非水電解液並びに正極を用いる以外は実施例1と同一の条件

で電池の作製を行った。

【0043】第1サイクル目の放電容量は130mAh/gであり、50サイクル後の放電容量は125mAh/gであった。

【0044】比較例1

実施例1の電池の作製を純アルゴンガス雰囲気で行う以外は、実施例1と同一条件で行った。尚、グローブボックス内の水分量は、カールフィッシャーでの測定によると10ppmであった。

【0045】第1サイクル目の充電容量は145mAh/gを示したが、放電容量は75mAh/gであり、第2サイクル目からは充放電容量は激減し、3サイクル以降は電池として機能しない状態となった。

【0046】電池停止後、解体したところセパレーターに褐色の付着物が認められた。

【0047】比較例2

グローブボックス内に供給するガスの濃度を0.8%炭酸ガス-アルゴンガスの混合ガスとする以外は実施例2と同一の条件で電池の製造を行った。

【0048】その結果、第1サイクル目の放電容量は125mAh/gを示したがサイクルにより充放電特性は低下し50サイクル後の放電容量は95mAh/gとな

った。

【0049】電池試験終了後、解体したところセパレーターにわずかなに褐色を呈していた。

【0050】

【発明の効果】以上、述べてきた通り、本発明である電池の製造を炭酸ガスを含有する雰囲気で行うことにより、非水電解液とする直鎖状炭酸エステル溶媒は極めて安定となり、しかも、高特性並びに高サイクル性に富んだ非水リチウム二次電池の構成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で作製した電池の実施態様を示す断面概略図である。

【符号の説明】

- 1：正極用リード線
- 2：正極集電用メッシュ
- 3：正極
- 4：セパレーター
- 5：負極
- 6：負極集電用メッシュ
- 7：負極用リード線
- 8：容器

【図1】

